

10/516931

(特許協力条約に基づいて公開された国際出願)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106019 A1

(51) 国際特許分類: B01J 23/44, C08F 8/04, C10G 15/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07611

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 16 日 (16.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-176585 2002 年 6 月 18 日 (18.06.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光
石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一
丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). ズードケミー触媒株式会社
(SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.) [JP/JP];
〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木 2 丁目 1 番 1 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山川 文雄

(YAMAKAWA, Fumio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市
原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 北村 忠邦 (KI-
TAMURA, Tadakuni) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都 渋谷区
代々木 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 陳田 常信
(CHINDA, Tsunenobu) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦
負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 ズードケミー触媒株式会社
技術研究所内 Toyama (JP).(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 プ
リヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: CATALYST FOR PETROLEUM RESIN HYDROGENATION AND PROCESS FOR PRODUCING HYDRO-
GENATED PETROLEUM RESIN

(54) 発明の名称: 石油樹脂の水素化触媒及び水素化石油樹脂の製造方法

(57) Abstract: A catalyst for hydrogenation of sulfurous petroleum resins, comprising an alumina catalyst carrying palladium and
platinum wherein the ratio of palladium/platinum is in the range of 2.5 to 3.5 (mass ratio). This catalyst exhibits high activity for the
hydrogenation reaction of sulfurous petroleum resins and ensures prolonged catalyst life.(57) 要約: 本発明は、パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム/白金の比率が 2.5 ~ 3.5
(質量比) である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒であり、硫黄分を含む石油樹脂の水素化反応活性が高く且
つ触媒寿命が長い。

WO 03/106019 A1

明 細 書

石油樹脂の水素化触媒及び水素化石油樹脂の製造方法

技術分野

本発明は、硫黄分を含む石油樹脂の水素化用触媒及び該触媒を用いる水素化石油樹脂の製造方法に関するものである。

背景技術

水素化石油樹脂の製造に用いるシクロペンタジエン系化合物やビニル芳香族系化合物は、ナフサの熱分解等からのスペント留分を用いることが多く、通常硫黄分が硫黄として10～500質量ppm含有されている。

この硫黄分の一部は重合性を有しているため、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合時に生成石油樹脂に取り込まれ、その後の水素化工程において、一般的に使用されるパラジウム、白金及びニッケル等の水素化触媒の触媒毒となり、著しい触媒の活性低下を引き起こす。

ニッケル、ニッケルータングステン及びニッケル—モリブデン等のニッケル系触媒を使用した場合、石油樹脂中の硫黄分または水素化脱硫されて生成した硫化水素によってニッケル金属がニッケル硫化物となり、水素化活性が低下する。

また、パラジウム、白金、ルテニウム及びロジウム等の貴金属系触媒を使用した場合、石油樹脂中の硫黄分または水素化脱硫されて生成した硫化水素が触媒金属表面上に吸着され、水素化活性が著しく低下する。

このため、一般的にこれら貴金属系触媒は耐硫黄性に乏しいと言われている。

耐硫黄性を高めた水素化触媒として、特公昭 6 2 - 6 1 2 0 1 号公報には、白金及び／又はロジウムと、パラジウム、ルテニウム及びレニウムから選ばれた金属を担持した触媒が開示されているが、各金属担持量及び金属比についての詳細な記載がない。

また、特公昭 6 2 - 6 1 2 0 1 号公報に開示されている触媒（実施例 5）は、0. 2 5 質量% P d - 1. 7 5 質量% P t / アルミナ触媒であり、本発明の触媒とは組成が大きく異なっている。

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、硫黄分を含む石油樹脂の水素化活性が高く且つ触媒寿命が長い触媒を開発することを課題とするものである。

発明の開示

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、パラジウム及び白金を担持した触媒であって、パラジウム及び白金の比率及び担持量が特定の触媒が、硫黄分を含む石油樹脂の水素化活性が高く且つ触媒寿命が長い触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

1. パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム／白金の比率が 2. 5 ～ 3. 5 （質量比）である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、
2. パラジウムを 0. 3 ～ 3. 0 質量% 及び白金を 0. 1 ～ 1. 0 質量% 含有する上記 1 に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、
3. 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合物である上記 1 又は 2 に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、
4. 上記 1 又は 2 に記載の触媒の存在下に、水素と硫黄分を含む石油樹脂とを接触させる水素化石油樹脂の製造方法及び

5. 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物の重合物である上記5に記載の水素化石油樹脂の製造方法に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のパラジウム－白金バイメタル触媒において、パラジウム／白金の担持質量比は2.5～3.5であり、好ましくは2.6～3.4である。

パラジウム／白金の担持質量比が、2.5未満でも、3.5を超えても触媒活性向上効果がない。

また、パラジウム－白金バイメタル触媒中のパラジウムの担持量は0.3～3.0質量%、好ましくは0.3～1.5質量%である。

白金の担持量は0.1～1.0質量%、好ましくは0.1～0.5質量%である。

パラジウム及び白金の担持量が、各々0.3質量%未満及び0.1質量%未満であると十分な触媒活性が得られず、各々3.0質量%を超える及び1.0質量%を超えると多量の貴金属を用いることになるためコスト的に現実的でない。

従って、パラジウム及び白金が上記の範囲にあると、水素化触媒の活性低下が抑制され、安価で且つ品質に優れた水素化石油樹脂を安定して製造することができる。

担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、アルミナボリア及びゼオライト類等が挙げられるが、特にアルミナが好ましい。

触媒は、その成分前駆体としての化合物類を含有する水溶液（担持液）を準備し、担体を担持液に浸す「浸漬法」、担体に担持液をスプレーする「スプレー法」、或いは担体の吸水量に見合う液量の担持液を準備し、そ

の全量を担体に含ませる「含浸法」等によって調製することができる。

使用する触媒成分の化合物としては水溶性であればどのような化合物でも使用可能で、例えば、塩化物としての塩化パラジウム、塩化白金酸、或いは硝酸塩としての硝酸パラジウム、硝酸白金、若しくはパラジウム及び白金の有機化合物類が使用される。

例えば、触媒を浸漬法によって調製する場合は、所定量のパラジウム及び白金化合物を溶解した水溶液を準備し、この溶液に所定量のアルミナ担体を浸漬し、次いで取り出して液切りを行い、乾燥後焼成することによって触媒は調製される。

アルミナ担体の物性は、表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがよく、乾燥温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、焼成は $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で行われる。

触媒の形状は、円筒状の錠剤、ペレット状の押出し品、或いは球状品のいずれでも用いられるが、触媒の幾何学的表面積を大きくした CDS 型 (Computer Designed Shape) 成形品のものが触媒活性、圧力損失の点で好ましい。

アルミナ担体の表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下では触媒活性が充分ではなく、乾燥温度に関しては、 100°C 以下では乾燥に長時間を要するので経済的ではなく、又、 200°C 以上では担持された触媒成分化合物の分解が開始し、発生するガスによって装置が腐蝕される恐れがあるので好ましくない。

焼成温度は、 300°C 以下では担持された触媒成分化合物の分解が不十分であり、 800°C 以上では触媒成分の焼結が助長され、高活性触媒が得られないので好ましくない。

本発明の触媒は、成分がパラジウム、白金のバイメタル型アルミナ担持触媒で、浸漬法、スプレー法、含浸法等によって調製され、硫黄分を含む石油樹脂の水素化に有効であり、その成分、含有量が本発明の中で記載した

範囲に入るズードケミー触媒株式会社製の市販触媒、T-2657触媒等も本反応に適用することができる。

本発明の水素化石油樹脂とは、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物を、溶媒中で重合し、更に二重結合及び芳香族核を部分的、または完全に水素化した水素化石油樹脂である。

この水素化石油樹脂は、スチレンーブタジエンブロック共重合体やエチレンー酢酸ビニル共重合体等に粘着付与剤として配合されてホットメルト型接着剤として用いられている。

シクロペンタジエン系化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン及びエチルシクロペンタジエンの他、これらの二量体や共二量体等が挙げられる。

また、ビニル芳香族系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエン等が挙げられる。

重合溶媒としては、芳香族系溶媒、ナフテン系溶媒及び脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

重合方法は、連続式及び回分式のどちらも採用することができる。

一般的な重合条件は、重合温度が180～280℃、重合時間が0.5～10時間である。

反応圧力は、重合温度、重合槽内の原料組成及び反応混合物組成等により変動するが、通常1～3MPaである。

原料の使用割合は、通常シクロペンタジエン系化合物／ビニル芳香族系化合物＝10／90～90／10（質量比）の範囲である。

重合反応終了後、得られた重合体混合物から溶媒と低分子量重合体を分離、回収する。

低分子量重合体と溶媒を分離した残余の重合体の水素化方法としては、連続式及び回分式のどちらも採用することができる。

水素化反応には、溶媒としてシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びジメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素を用い、または溶媒を用いずに行なうことができる。

溶媒としては、エチルシクロヘキサンが好ましい。

水素化反応温度は、通常 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 280^{\circ}\text{C}$ である。

温度が低すぎると水素化反応が十分に進行せず、一方、温度が高すぎると石油樹脂の分解が起こるので、いずれも好ましくない。

また、水素化反応時間は、液空間速度 (LHSV) が $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ となるように選択される。

水素化反応圧力は、通常 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは $2 \sim 8 \text{ MPa}$ である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

触媒調製 I

CDS型アルミナを担体としたバイメタル触媒A～Cを調製した。

その方法を記載すると次の通りである。

(触媒Aの調製)

表面積 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水量 0.6 cc/g のCDS型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 1.0% 、 0.34% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 200 cc 調製した。

この混合水溶液に予め用意したCDS型アルミナ担体 100 g を浸漬し、次いで液切り後、 110°C で1夜乾燥した。

乾燥物を電気炉中で 400°C 、4時間焼成し、触媒Aを得た。

この触媒のパラジウム及び白金含有量は表－１に示した通りであった。

(触媒Ｂの調製)

触媒Ａの調製において、成分担持液のパラジウム及び白金濃度を夫々 2.0%, 0.68%とした以外は、触媒Ａと同一の方法で触媒Ｂを調製した。

そのパラジウム及び白金含有量は表－１に示した通りであった。

(触媒Ｃの調製)

表面積 $180 \text{ m}^2/\text{g}$, 吸水量 0.6 cc/g のＣＤＳ型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 2.0%, 1.0% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 30 cc 調製した。

担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した混合溶液 30 cc を担体上にスプレーした。

次いで、110℃で1夜乾燥後、電気炉中で600℃, 4時間焼成し、触媒Ｃを調製した。

そのパラジウム及び白金含有量は表－１に示した通りであった。

触媒調製２

Ｙ型ゼオライトを担体としたバイメタル触媒Ｄを調製した。

その方法を記載すると次の通りである。

(触媒Ｄの調製)

ＣＤＳ型のＹ型ゼオライト担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 3.0%, 1.0% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 30 cc 調製した。

担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した

混合水溶液 30 c c を担体上にスプレーした。

次いで、110℃で1夜乾燥後、電気炉中で600℃、4時間焼成し、触媒Dを得た。

この触媒のパラジウム及び白金含有量は表-1に示した通りであった。

触媒調製 3

CDS型アルミナを担体とした単一成分の触媒E～Fを調製した。

その方法を記載すると次の通りである。

(触媒Eの調製)

表面積 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水量 $0.6 \text{ c c}/\text{g}$ のCDS型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウムを 1.2% 含有する塩化パラジウム混合水溶液を 200 c c 調製した。

この水溶液に、予め用意した担体 100 g を浸漬、次いで 110℃で1夜乾燥後、電気炉中で400℃、4時間焼成を行い、触媒Eを得た。

この触媒のパラジウム含有量は表-1に示した通りであった。

(触媒Fの調製)

表面積 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水量 $0.6 \text{ c c}/\text{g}$ のCDS型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、白金 2.0% 含有する塩化白金酸混合水溶液を 30 c c 調製した。

担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した水溶液 30 c c を担体上にスプレーした。

次いで、110℃で1夜乾燥後、電気炉中で400℃、4時間焼成し、触媒Fを得た。

この触媒の白金含有量は表-1に示した通りであった。

表-1

触媒名	パラジウム (%)	白金 (%)
A	0.6	0.2
B	1.2	0.4
C	0.6	0.3
D	0.9	0.3
E	0.7	—
F	—	0.6

実施例1

(1) 水素化反応原料の製造 (シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物との重合)

オートクレープに、ジシクロペンタジエン100質量部、スチレン100質量部及びキシレン180質量部を仕込み、260℃で6時間かけて重合反応を行なった。

反応後、脱圧及び減圧操作により、溶媒のキシレン及び低分子量重合体を除去した。

残留した樹脂100質量部に対して、300質量部のエチルシクロヘキサンを加えて溶解後、更にチオフェンを樹脂に対し硫黄分として50質量ppmとなるように添加して水素化反応用原料とした。

(2) 水素化石油樹脂の製造

上記(1)で調製した水素化反応用原料の連続水素化を行なった。

触媒Aを外径1インチ、長さ50cmのステンレス製反応管に充填し、水素化反応用原料を液空間速度(LHSV) 4 hr^{-1} で、水素ガスを水素化反応用原料液の流量に対して86倍(体積比)の流量で流し、250℃、

4 MP a で水素化反応を行ない、アロマ（芳香環）の水素化反応率の経時変化を調べた。

アロマ水素化反応率（％）＝〔（原料樹脂中のアロマ含有量－水素化樹脂中のアロマ含有量）／原料樹脂中のアロマ含有量〕×１００

（３）反応成績の評価

触媒１ｇ当たり樹脂５０ｇ分を通油し、活性が安定した状態でのアロマ水素化反応率は３９％であった。

このまま運転を継続し、触媒１ｇ当たり、樹脂１０００ｇ分を通油した後も、活性の低下は全く見られなかった。

実施例２

触媒Ｂを用いた以外は、実施例１と同様の方法で水素化反応を行なった。

触媒１ｇ当たり、樹脂５０ｇ分を通油した後のアロマ水素化反応率は３４％であった。

また、触媒１ｇ当たり、樹脂１００ｇ分通油後のアロマ水素化反応率は３３％であった。

比較例１

触媒Ｃを用いた以外は、実施例１と同様の方法で水素化反応を行なった。

触媒１ｇ当たり、樹脂５０ｇ分を通油した後のアロマ水素化反応率は２７％であったが、触媒１ｇ当たり、樹脂１００ｇ分通油後のアロマ水素化反応率は２０％に低下した。

比較例２

触媒Ｄを用いた以外は、実施例１と同様の方法で水素化を行なった。

触媒１ｇ当たり、樹脂５０ｇ分を通油した後のアロマ水素化反応率は１２％であったが、触媒１ｇ当たり、樹脂１００ｇ分通油後のアロマ水素化反応率は９％に低下した。

比較例 3

触媒 E を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。

触媒 1 g 当たり、樹脂 20 g 分を通油した時点でのアロマ水素化反応率は 0 % に低下した。

比較例 4

触媒 F を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。

触媒 1 g 当たり、樹脂 50 g 分を通油した後のアロマ水素化反応率は 10 % であった。

産業上の利用可能性

本発明の触媒は、一般的に用いられる水素化触媒（パラジウム、白金、ロジウム及びルテニウム等の貴金属単独触媒並びにニッケル系触媒等）と比べて、硫黄存在下でも高い水素化反応活性を有するため、石油樹脂を長期間安定的に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム／白金の比率が2.5～3.5（質量比）である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。
2. パラジウムを0.3～3.0質量%及び白金を0.1～1.0質量%含有する請求項1に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。
3. 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合物である請求項1又は請求項2に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。
4. 請求項1又は請求項2に記載の触媒の存在下に、水素と硫黄分を含む石油樹脂とを接触させる水素化石油樹脂の製造方法。
5. 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物の重合物である請求項4に記載の水素化石油樹脂の製造方法。